

**USING IONOMER AS A COMPATIBILIZER IN POLYMER BLENDS AND
NANOCOMPOSITE FIBER**



Wachiraphon Sinthavathavorn

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2008

511985

Thesis Title: Using Ionomer as a Compatibilizer in Polymer Blends and Nanocomposite Fiber
By: Wachiraphon Sinthavathavorn
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan
Prof. Brian P. Grady
Asst. Prof. Manit Nithitanakul

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

Nantaya Yanumet
..... Dean
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Nantaya Yanumet
.....
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Manit Nithitanakul
.....
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)

Hathaikarn Manuspiya
.....
(Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya)

R. Magaraphan
.....
(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)

Brian P. Grady
.....
(Prof. Brian P. Grady)

Suparat Rukchonlatee
.....
(Asst. Prof. Suparat Rukchonlatee)

บทคัดย่อ

วชิรพล สิ้นชวถาวร : การใช้ไอโอโนเมอร์เป็นตัวผสมในพอลิเมอร์ผสมและเส้นใยนาโนคอมโพสิต อ.ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. รัตนาวรรณ มกรพันธุ์, ศาสตราจารย์ ดร. ไบรอัน พี เกรดี และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มานิต นิธิธนากุล 175 หน้า

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สามารถแบ่งได้ออกเป็น 2 ส่วน โดยส่วนแรกนั้นเป็นการค้นหาความสามารถของไอโอโนเมอร์ชนิดต่างๆ ที่สามารถทำให้พอลิเมอร์ผสมระหว่างไนลอน6 กับ พอลิเอทิลีนแบบความหนาแน่นต่ำมีความเข้ากันได้มากที่สุด และส่วนที่สองเป็นการศึกษาผลกระทบการดึงยึดเส้นใยต่อสมบัติเชิงกลและ สมบัติการติดสีในเส้นใยพอลิพอฟีลีนผสมด้วยออร์แกโนเคลย์ โดยใช้โซเดียมไอโอโนเมอร์เป็นตัวผสม สำหรับส่วนแรกพอลิเมอร์ที่ใช้ คือ ไนลอน6 และ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ ในอัตราส่วน 80 ต่อ 20 และ 20 ต่อ 80 ตามลำดับ โดยมีเอทิลีนเมทาอะคิลิกแอซิด และ นิเวทราไลซ์เอทิลีนเมทาอะคิลิกแอซิด ด้วยไอออนของโลหะ เช่น โซเดียม ซิงค์ และ ลิเทียม ซึ่งถูกใช้เป็นตัวผสม ค่านิเวทราไลซ์คือ .11 33และ 55 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักค่าความคลาดเคลื่อน 0.5 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเติมตัวผสมลงในพอลิเมอร์ผสมพบว่า สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลทางความร้อน และ สมบัติทางออสัญฐานดีขึ้น จากนั้นสมบัติการไหลได้ถูกทดสอบ ผลการทดลองความหนืดที่เกิดจากแรงเฉือนและ แรงดึงยึด พบว่าการใช้ ซิงค์ไอโอโนเมอร์ ให้ค่ามากที่สุดในสัดส่วนที่มีในไนลอน6 เป็นองค์ประกอบหลัก สำหรับองค์ประกอบที่มีพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเป็นหลัก ลิเทียมไอโอโนเมอร์ให้ค่าสูงสุด หลังจากเติมไอโอโนเมอร์ลงไป วัสดุมีความเป็นของไหลนิวโตเนียนมากขึ้น คือ มีคุณสมบัติเชิยร์ทินนิ่งน้อยลงและ วัสดุมีความหนืดมากขึ้น ซึ่งมีผลทำให้ค่าการบวมของวัสดุมีค่าลดลง หัวข้อที่สองของงานวิจัยเนื่องจากพอลิพอฟีลีนสามารถในการย้อมสีนั้นต่ำเนื่องจากองค์ประกอบของพอลิเมอร์ไม่มีประจุและ มีความเป็นผลึกสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ เส้นใยพอลิพอฟีลีนถูกเตรียมเป็นพอลิเมอร์คอมโพสิตกับออร์แกโนเคลย์ที่ซึ่งสามารถดูดซับสีโดยมีโซเดียมไอโอโนเมอร์เป็นตัวผสม จากผลการทดลอง ค่าดูดซับสีของเส้นใยพอลิเมอร์คอมโพสิตมีความสามารถในการติดสีมากกว่าเส้นใยพอลิพอฟีลีน

ABSTRACT

4782006063: Polymer Science Program

Wachiraphon Sinthavathavorn: Using ionomer as a compatibilizer in polymer blends and nanocomposite fiber.

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan,

Prof. Brian P Grady and Asst. Prof. Manit Nithitanakul 175 pp.

Keywords: Ionomer/ Ethylenemethacrylic acid/ Polyamide6/ LDPE/ EMAA
Rheology/ Die swell/ Flow activation energy

This dissertation is divided into two parts: description of the investigation of the ability of ionomers to compatibilizer PA6/LDPE blends and the effect of draw ratio on mechanical and the ability to dye polypropylene-organoclay nanocomposite fiber by using sodium ionomer as a compatibilizer. For the first part of this dissertation two blend compositions, PA6 80/LDPE 20 and PA6 20/ LDPE 80, and ethylene methacrylic acid partially neutralized with a metal ion, either sodium, zinc or lithium, were used as a compatibilizer. Neutralization levels were 11%, 33% and 55% wt% (+/- 0.5%) for the three cations. The mechanical, thermomechanical, and morphology properties of the blends were improved with the addition of compatibilizer. The rheological properties were also measured. Using zinc and lithium ionomer as a compatibilizer enabled the highest shear/elongational viscosity in PA6 rich phase and LDPE rich phase respectively. Materials with compatibilizer are more Newtonian, i.e. less shear thinning, as well as having lower die swell. For the second part, polypropylene is hard to dye due to its non polar aliphatic structure and high crystallinity. Dye-able polypropylene fibers were prepared by adding organoclay into the polymer to act as dye absorbers. Results showed that PP/organoclay nanocomposite fiber could absorb dye better than the unfilled fiber.

ACKNOWLEDGEMENTS

This dissertation would not have been accomplished without the author's Thai supervisors, Associate Professor Rathanawan Magarphan and Assistant Professor Manit Nithitanakul, who not only originated this work, but also provided the author with intensive suggestions, invaluable guidance, constructive criticisms, constant encouragement, inspiration, and vital assistance throughout this research. The author would also like to acknowledge the Thai Research Fund through the Polymer Processing and Polymer Nanomaterials Research Unit and The Petroleum and Petrochemical College, and National Excellence Center for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, for their financial support toward his Ph.D. education.

The author would also like to express his thanks to his American co-advisor, Professor Brian P. Grady (College of Engineering, Graduate School of Chemical Biological and Materials Engineer, University of Oklahoma, USA) for the recommendations, strong support, and concerns during his stays in USA. He would like to give sincere thanks to all members in the Chulalongkorn University laboratory for their help, good time, and good memories throughout his study in this degree.

The author is also grateful to the dissertation committee for their suggestions and comments in the reading of the thesis book. He greatly appreciates all Professors who have tendered invaluable knowledge to him at The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

Last but not least, he wishes to express his gratitude to his family, Mr. Udom, Ms. Siltung Mr. Vitoon, Ms. Somsuk, Ms. Vichamon, and Mr. Naris Sinthavathavorn and Ms. Sasiya Sophastienphong, for their love, understanding, encouragement, limitless sacrifice, and for being a constant source of his inspiration throughout his study.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	x
List of Figures	xii
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	 6
 III EXPERIMENTAL	 39
 IV BLENDS OF POLYAMIDE 6 WITH LOW-DENSITY POLYETHYLENE COMPATIBILIZED WITH ETHYLNE-METHACRYLIC ACID BASED COPOLYMER IONOMERS: EFFECT OF NEUTRALIZING CATION	 52
4.1 Abstract	52
4.2 Introduction	52
4.3 Experimental	54
4.4 Results and Discussion	58
4.5 Conclusions	68
4.6 Acknowledgements	68

CHAPTER	PAGE
4.7 References	68
V MELT RHEOLOGY OF LOW-DENSITY POLYETHYLENE/POLYAMIDE 6 USING IONOMER AS A COMPATIBILIZER	70
5.1 Abstract	70
5.2 Introduction	70
5.3 Experimental	71
5.4 Results and Discussion	74
5.5 Conclusions	82
5.6 Acknowledgements	83
5.7 References	83
VI MELT RHEOLOGY AND DIE SWELL OF BLENDED LOW-DENSITY POLYETHYLENE/POLYAMIDE 6 BY USING LITHIUM IONOMER AS A COMPATIBLIZER	85
6.1 Abstract	85
6.2 Introduction	85
6.3 Experimental	87
6.4 Results and Discussion	90
6.5 Conclusions	100
6.6 Acknowledgements	100
6.7 References	101
VII EFFECT OF DRAW RATIO ON MECHANICAL AND DYE-ABILITY OF POLYPROPYLENE -ORGANOCLAY NANOCOMPOSITE FIBER	102
7.1 Abstract	102

CHAPTER	PAGE
7.2 Introduction	102
7.3 Experimental	103
7.4 Results and Discussion	106
7.5 Conclusions	113
7.6 Acknowledgements	114
7.7 References	114
VII CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	115
REFERENCES	120
APPENDICES	125
Appendix I Morphology in CHAPTER IV	125
Appendix II Melt Rheology in CHAPTER V	157
Appendix III Morphology in CHAPTER VI	167
Appendix IV Dye uptake in CHAPTER VII	173
CURRICULUM VITAE	174

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER III		
3.1	Properties of polyamide 6	39
3.2	Properties of LDPE	40
3.3	Properties of poly(ethylene-co-methacrylic acid)	40
3.4	Temperature profile of twin screw extruder	48
3.5	Blend compositions	49
3.6	Draw ratio of fiber	51
CHAPTER VI		
6.1	Power law index of raw materials and master batch compatibilizers	91
6.2	Power law index of PA 20: LDPE 80 blends	94
6.3	Flow activation energies [kJ/mol] of PA6 20: LDPE 80 blends	96
CHAPTER VII		
7.1	Draw ratio fiber	105
7.2	Thermal properties of neat PP fiber	109
7.3	Thermal properties of organo-modified PP nanocomposite fiber	109

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER I		
1.1	Scanning electron microscope for polymer blends A) without compatibilizer B) with compatibilizer	1
1.2	Structure of Surlyn [®] ionomer	3
1.3	Ionic crosslink of ionomer	3
CHAPTER II		
2.1	Ionic interaction between PA6 and ionomer	7
2.2	Illustration of the role of polymer-polymer interaction energy on blend structure, hence, properties	9
2.3	Model structure of molten ethylene-methacrylic acid sodium ionomer	11
2.4	Plot of E', E'' and tan delta vs temperature of blended PA6/LDPE	14
2.5	Two types of flow in Rheology	15
2.6	Schematic diagram of capillary rheometer and characteristics of capillary rheometer. Solid line refer to Newtonian fluids and dotted line are typical of non-Newtonian polymer melts	17
2.7	The Bagley correction for capillary rheometer	18
2.8	Two possible ways of the melt viscosity with different molecular weight where M_e is entanglement molecular weight	19
2.9	Die swell in capillary and general behavior die swell and viscosity as a function of shear rate	20
2.10	Acid dye molecules	23

FIGURE	PAGE
2.11 Basic dye molecules	23
2.12 Direct dye molecules	23
2.13 Structure of montmorillonite	24
2.14 Ion exchange between surfactant and clay	25

CHAPTER III

3.1 Structure of DOEM	41
-----------------------	----

CHAPTER IV

4.1 (A) SEM micrographs of PA6 80: LDPE 20 blends (a) no compatibilizer (b) EMAA 1.5 phr (c) 11%Na-EMAA 1.5 phr (d) 33%Na-EMAA 1.5 phr (e) 55%Na-EMAA 1.5 phr (f) 11%Zn-EMAA 1.5 phr (g) 33%Zn-EMAA 1.5 phr (h) 55%Zn-EMAA 1.5 phr (i) 11%Li-EMAA 1.5 phr (j) 33%Li-EMAA 1.5 phr (k) 55%Li-EMAA 1.5 phr (B) SEM micrographs of PA6 20: LDPE 80 blends (a) no compatibilizer (b) EMAA 1.5 phr (c) 11%Na-EMAA 1.5 phr (d) 33%Na-EMAA 1.5 phr (e) 55%Na-EMAA 1.5 phr (f) 11%Zn-EMAA 1.5 phr (g) 33%Zn-EMAA 1.5 phr (h) 55%Zn-EMAA 1.5 phr (i) 11%Li-EMAA 1.5 phr (j) 33%Li-EMAA 1.5 phr (k) 55%li-EMAA 1.5 phr	59
4.2 Dispersion size of PA6 80: LDPE 20 and PA6 20: LDPE 80 blends with 11%-55%wt Na-EMAA and Zn-EMAA and Li-EMAA (upper) and 20/80 PA6/LDPE blends with 11%-55%wt Na-EMAA and Zn-EMAA and Li-EMAA (lower). Checkerboard represents EMAA, light grey represents Na-EMAA, dark grey represents Zn-EMAA, and black represents Li-EMAA	60

FIGURE	PAGE
4.3 Shear viscosity vs shear rate at steady-state. (a) LDPE at 230 °C (triangle circle), PA6 at 230 °C (circle), EMAA at 140°C (black triagle) (b) 50%master batch Na-EMAA. (c) 50%master batch Zn-EMAA. (d) 50%master batch Li-EMAA. Note : white represent neutralized 11%wt, grey represent neutralized 33%wt and black represent neutralized 55% wt	61
4.4 Percent crystallinity of PA6 80: LDPE 20 and PA6 20: LDPE 80 blends from DSC. Checkerboard represents EMAA, light grey represents Na-EMAA, dark grey represents Zn-EMAA, and black represents Li-EMAA	63
4.5 Tensile results for (a) PA6 80: LDPE 20 blends and (b) PA6 20: LDPE 80 blends. Checkerboard represents EMAA, light grey represents Na-EMAA, dark grey represents Zn-EMAA, and black represents Li-EMAA	64
4.6 DMA results (A) PA6 80: LDPE 20 blends (B) PA6 20: LDPE 80 blends	66
4.7 Melting temperature (determined by when storage modulus was 10^7 Pa) of PA6 80: LDPE 20 and PA6 20: LDPE 80 blends from DMA. Checkerboard represents EMAA, light grey represents Na-EMAA, dark grey represents Zn-EMAA. and black represents Li-EMAA	67

CHAPTER V

5.1 Shear viscosity vs shear rate of raw materials (PA6 & LDPE) and 50%wt master batch compatiblizers (i.e. EMAA, Na-EMAA, Zn-EMAA and Li-EMAA)	75
---	----

FIGURE	PAGE
5.2 Shear viscosity vs shear rate of blended PA6 80: LDPE 20 with compatibilizers e.g. A) E-MAA, B) Na-EMAA at 1.5 phr, C) Zn-EMAA at 1.5 phr, D) Li-EMAA at 1.5 phr	77
5.3 Shear viscosity vs shear rate of blends A) PA6 80: 20 LDPE with different compatibilizers at 1.5 phr B) PA6 20: 80 LDPE with different compatibilizers at 1.5 phr	78
5.4 Plot of power law index vs percent neutralization of raw materials and master batch compatibilizers	79
5.5 Plot of power law index vs amount of compatibilizer of blends e.g. A) PA6 80: LDPE 20 B) PA6 20: LDPE 80	79
5.6 Elongational viscosity vs elongation rate of PA6 80: LDPE 20 blends with compatibilizer e.g. A) E-MAA, B) Na-EMAA at 1.5 phr, C) Zn-EMAA at 1.5 phr, D) Li-EMAA at 1.5 phr	81
5.7 Elongational viscosity vs elongation rate of blends A) PA6 80: LDPE 20 with different compatibilizers at 1.5 phr B) PA6 20: LDPE 80 with different compatibilizers at 1.5 phr	82

CHAPTER VI

6.1 Shear viscosity vs. shear rate of raw materials (upper) and master batch compatibilizers (lower)	91
6.2 Shear viscosity vs shear rate of PA 20: LDPE 80 blends with EMAA(upper) and Li-EMAA(lower) at 230°C	93
6.3 Morphology of PA6 20: LDPE 80 blends A) without compatibilizer B) with EMAA 1.5 phr and C) with Li-EMAA 1.5 phr	95
6.4 Dispersion size of PA 20: LDPE 80 blends	95